

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200425008

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属氧化物微纳米晶体晶面可控生长与其特性研究
以及纳米晶体在生物分子检测中的应用

Synthesis and Properties of Surface-Controlled Metal Oxides
Micro/Nanocrystals, Application of Nanocrystals in Biomolecular
Detection

周 樾

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

谢兆雄 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 2 月

论文答辩日期: 2009 年 3 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

金属氧化物微纳米晶体晶面可控生长与其特性研究以及纳米晶体在生物分子检测中的应用

周 樾

指导教师 郑兰荪 谢兆雄 教授

厦门大学

2009 年 3 月

学校编码: 10384
学号: B200425008

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

金属氧化物微纳米晶体晶面可控生长与其
特性研究

以及纳米晶体在生物分子检测中的应用

Synthesis and Properties of Surface-Controlled Metal Oxides

Micro/Nanocrystals, Application of Nanocrystals in Biomolecular
Detection

周 桦

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

谢兆雄 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 2 月

论文答辩时间: 2009 年 2 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 2 月



**Synthesis and Properties of Surface-Controlled Metal
Oxides Nanocrystals, Application of Nanocrystals in
Biomolecular Detection**

A dissertation submitted to the graduate school in partial fulfillment of
the requirements for the degree of doctor philosophy

By Zhou Xi

Supervised by

Prof. Zheng Lansun

Prof. Xie Zhaoxiong

Department of Chemistry

Xiamen University

Mar., 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 纳米材料形状控制的意义	2
1.2 纳米晶体形状(晶面)控制的基本理论及方法	5
1.3 本论文的选题依据和研究内容	13
参考文献	16
第二章 ZnO 纳米晶体晶面可控生长	26
2.1 前言	26
2.2 实验方案设计	28
2.3 实验部分	30
2.2.1 实验药品	30
2.2.2 实验方法	30
2.2.3 仪器表征	31
2.4 结果与讨论	31
2.3.1 ZnO 六棱锥的物相、形貌和结构表征	31
2.3.2 离子的作用	35
2.3.3 其他有机胺的应用	36
2.5 本章小结	37
参考文献	37
第三章 晶面可控 ZnO 六棱锥纳米晶体的光学特性研究	39
3.1 前言	39
3.2 实验部分	40
3.2.1 实验药品	40

3.2.2 实验方法.....	40
3.2.3 仪器表征.....	40
3.3 结果与讨论	40
3.3.1 ZnO 六棱微锥、ZnO 纳米棒的荧光表征	40
3.3.2 ZnO 纳米晶体不同晶面的室温阴极荧光表征	41
3.3.3 ZnO 纳米晶体绿带发射机理探讨	43
3.4 本章小结	45
参考文献	46
 第四章 ZnO 基稀磁半导体纳米晶体晶面可控生长.....	 48
4.1 前言	48
4.2 实验部分	49
4.2.1 实验药品.....	49
4.2.2 实验方法.....	49
4.2.3 仪器表征.....	49
4.3 结果与讨论	50
4.3.1 Co-ZnO 稀磁半导体极性晶面的控制合成	50
4.3.1.1 形貌表征.....	51
4.3.1.2 微结构及成分表征.....	52
4.3.1.3 不同 Co 掺杂量 Co-ZnO 稀磁半导体的物相分析.....	53
4.3.1.4 $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁半导体的磁性分析.....	54
4.3.2 Mn-ZnO 稀磁半导体极性晶面的控制合成	54
4.3.2.1 形貌表征.....	55
4.3.2.2 不同 Mn 掺杂量 Mn-ZnO 稀磁半导体的物相分析.....	56
4.3.2.3 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 稀磁半导体的磁性分析.....	57
4.4 小结	57
参考文献	59

第五章 CoO 纳米晶体晶面可控生长	62
5.1 前言	62
5.2 实验方案设计	63
5.3 实验部分	64
5.3.1 实验药品	64
5.3.2 实验方法	64
5.2.3 仪器表征	64
5.4 结果与讨论	65
5.4.1 CoO 八面体纳米晶体的物相分析和形貌表征	66
5.4.2 CoO 八面体纳米晶体的微结构表征	67
5.4.3 离子的作用	68
5.4.4 尺寸控制	68
5.5 小结	69
参考文献	69
第六章 MnO 纳米晶体晶面可控生长	72
6.1 前言	72
6.2 实验方案设计	73
6.3 实验部分	74
6.3.1 实验药品	74
6.3.2 实验方法	74
6.3.3 仪器表征	74
6.4 结果与讨论	75
6.4.1 MnO 纳米晶体极性晶面的控制	75
6.4.1.1 MnO 八面体纳米晶的物相分析和形貌表征	75
6.4.1.2 MnO 八面体纳米晶体的微结构表征	76
6.4.1.3 离子的作用	77
6.4.2 MnO 八面体的三维自组装	78

6.4.2.1 自组装 MnO 纳米结构的物相及形貌表征	78
6.4.2.2 自组装 MnO 纳米结构的微结构表征	79
6.4.2.3 MnO 三维自组装超晶格结构形成机理探讨	81
6.5 小结	82
参考文献	82
 第七章 SERS 纳米生物传感器的设计合成及应用	84
7.1 前言	84
7.2 实验方案设计	86
7.3 实验部分	88
7.3.1 实验药品	88
7.3.2 实验方法	89
7.3.2.1 SERS Beacon 的制备	90
7.3.2.2 DNA 杂交	90
7.3.3 仪器表征	90
7.4 结果与讨论	91
7.4.1 SERS Beacon 的表征	92
7.4.2 直接检测 (Direct Assay Detection)	93
7.4.3 三明治检测(Sandwich Assay Detection)	96
7.5 小结	96
参考文献	97
 附录：博士期间取得科研成果	100
致 谢	102

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Signification of morphology control	2
1.2 Basic theory and method for the synthesis of morphology controlled nanocrystals	5
1.3 Objectives and contents of this dissertation	13
References	16
Chapter II Synthesis of surface-controlled zinc oxides (ZnO) Nanocrystals	26
2.1 Introduction	26
2.2 Experiment design	28
2.3 Experimental section	30
2.2.1 Reagents	30
2.2.2 Method	30
2.2.3 Instruments	31
2.4 Results and discussion	31
2.3.1 Crystal phase, morphology and structural characterization	31
2.3.2 Role of ions	35
2.3.3 Use of other amines	36
2.5 Conclusions	37
References	37

Chapter III Optical properties of surface-controlled ZnO hexagonal pyramid nanocrystals	39
3.1 Introduction	39
3.2 Experimental section	40
3.2.1 Reagent	40
3.2.2 Method	40
3.2.3 Instruments.....	40
3.3 Results and discussion	40
3.3.1 Photoluminescence (PL) of ZnO hexagonal pyramid nanocrystals and ZnO nanorod	40
3.3.2 Room temperature cathodoluminescence (CL) characterization of different crystal faces.....	41
3.3.3 The origin of green emission of ZnO nanocrystals	43
3.4 Conclusions	45
References	46
 Chapter IV Synthesis of surface-controlled ZnO-based diluted magnetic semiconductor nanocrystals.....	 48
4.1 Introduction	48
4.2 Experimental section	49
4.2.1 Reagent	49
4.2.2 Method	49
4.2.3 Instruments.....	49
4.3 Results and discussion	50
4.3.1 Synthesis of surface-controlled $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanocrystals	50
4.3.1.1 Morphology characterization	51
4.3.1.2 Structural and composition characterization.....	52
4.3.1.3 Crystal phase characterization	53

4.3.1.4 Magnetic characterization	54
4.3.2 Synthesis of surface-controlled Zn _{1-x} Mn _x O nanocrystals.....	54
4.3.2.1 Morphology characterization	55
4.3.2.2 Crystal phase characterization	56
4.3.2.3 Magnetic characterization	57
4.4 Conclusions	57
References	59
 Chapter V Synthesis of surface-controlled CoO Nanocrystals.....	62
5.1 Introduction	62
5.2 Experiment design	63
5.3 Experimental section	64
4.2.1 Reagent	64
4.2.2 Method	64
4.2.3 Instruments	64
5.4 Results and discussion	65
4.3.1 Crystal phase and morphology characterization	66
4.3.2 Structural characterization	67
4.3.3 Role of ions	68
4.3.4 Size control	68
5.5 Conclusions	69
References	69
 Chapter VI Synthesis of surface-controlled MnO Nanocrystals.....	72
6.1 Introduction	72
6.2 Experiment design	73
6.3 Experimental section	74
6.3.1 Reagent	74

6.3.2 Method	74
6.3.3 Instruments.....	74
6.4 Results and discussion	75
6.4.1 Synthesis of surface-controlled MnO Nanocrystals	75
6.4.1.1 Crystal phase and morphology characterization	75
6.4.1.2 Structural characterization	76
6.4.1.3 Role of ions	77
6.4.2 Three-dimensional self-assembly of MnO octahedral nanocrystals	78
6.4.2.1 Crystal phase and morphology characterization	78
6.4.2.2 Structural characterization	79
6.4.2.3 Formation mechanism of three-dimensional self-assembly of MnO octahedral nanocrystals	81
6.5 Conclusions	82
References	82

Chapter VII Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) nanosensor for DNA detection

7.1 Introduction	84
7.2 Experiment design	86
7.3 Experimental section	88
7.3.1 Reagent	88
7.3.2 Method	89
7.3.2.1 Synthesis of SERS Beacon	90
7.3.2.2 DNA hybridization.....	90
7.3.3 Instruments.....	90
7.4 Results and discussion	91
7.4.1 Characterization of SERS Beacon	92
7.4.2 Direct Assay Detection	93

Table of Contents

7.4.3 Sandwich Assay Detection.....	96
7.5 Conclusions	96
References	97
 Appendix: Publications and patents	100
Acknowledgements	102

摘要

晶体的各向异性决定了晶体中不同的晶面或取向将会表现出不同的物理和化学性质。因此，具有特定形状和表面结构的纳米晶体将表现出特定的物理和化学性质，在实际应用中发挥重要的作用。所以，如何实现对纳米晶体不同形状和裸露表面的可控制备，是本论文的宗旨。

本论文通过对研究体系（主要是金属氧化物）的晶体结构和晶体生长习性进行详细研究的前提下，利用晶体生长的各向异性，设计了一条在类似室温离子液体的溶液中通过对晶体表面能的调控实现纳米晶体形状和晶面可控生长的通用方法体系。即在由有机酸（如油酸）和有机碱（如己二胺）混合得到的类似于室温离子液体的特殊溶液中($R-COOH + R-NH_2 \rightleftharpoons R-COO^- + R-NH_3^+$)，通过其中大量的阴阳离子（酸根阴离子和铵根阳离子）与金属氧化物纳米晶体的极性晶面之间较强的静电吸附作用，有效地降低极性晶面表面的表面能，改变晶体各晶面间表面能高低的相对顺序，从而使通常难以裸露的极性晶面得以稳定并裸露出来，改变晶体的最终形状。利用该方法我们实现了各种不同类型金属氧化物纳米材料的形状控制合成：

- (1) 通过在油酸和有机胺的混合溶液中，即存在大量酸根负离子和胺正离子的环境中，热分解醋酸锌，首次成功得到了全部以极性晶面 (0001) 和 {10-11} 作为裸露晶面的发光材料 ZnO 微/纳米六棱锥结构。ZnO 六棱锥结构的合成，不仅进一步丰富了 ZnO 纳米家族，同时 {10-11} 极性晶面这一非常规晶面的裸露，为我们进一步开发与该晶面相关的新的性质和应用提供了基础。
- (2) 进一步我们采用室温阴极荧光 (CL) 技术，直接研究了 ZnO 六棱锥不同晶面 {10-11}、(000-1) 和 {10-10} 的荧光性质，得到了与晶面相关的绿带荧光发射。通过对不同晶面表面原子结构的研究，我们认为 ZnO 微-纳米晶体的绿带发射主要来源于 ZnO 微-纳米晶体表面及表面附近的缺陷。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕